

## Zur Quantentheorie kontinuierlicher Spektren<sup>1)</sup>.

Von **J. R. Oppenheimer** in Göttingen.

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Die Normierung der Eigenfunktionen der Systeme mit Streckenspektren wird allgemein behandelt. Die Theorie wird auf das Wasserstoffatom, die kontinuierlichen Röntgenabsorptionskoeffizienten, die Polarisation und Intensitätsverteilung der Bremsstrahlung, und die Geschwindigkeits- und Richtungsverteilung der Photoelektronen angewandt. Es ergeben sich die Comptonschen und die Kramerschen Formeln.

### I. Allgemeine Theorie.

1. Einleitung. Nach Schrödinger kann man die beobachtbaren Eigenschaften eines dynamischen Systems aus der Gesamtheit der Lösungen  $\Psi$  einer Differentialgleichung ableiten. Falls man es — wie wir im folgenden voraussetzen werden — mit konservativen, in den Variablen  $x_k$  separierbaren Systemen zu tun hat, findet man bekanntlich

$$\Psi = \prod_k \psi_k(x_k, \lambda_k) e^{x p \left( \frac{2\pi i}{h} E t \right)}, \quad (1)$$

wo die  $\psi_k$  Gleichungen des Typus

$$\frac{1}{\rho(x_k)} \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \rho \frac{\partial \psi_k}{\partial x_k} \right) + [\lambda_k + f_k(x_k, \lambda_k)] \psi_k = 0 \quad (2)$$

genügen, und wo die Energie  $E = E(\lambda_1, \lambda_2 \dots)$  ist. Für spektroskopische<sup>2)</sup> Probleme hat man ferner die Konstanten  $\lambda_k$  so zu wählen, daß die  $\psi_k$  in jedem physikalisch zulässigen Punkte  $(x_1, x_2 \dots x_n)$  beschränkt, eindeutig, und zweimal stetig differenzierbar sind. Die Gesamtheit der so entstehenden  $\lambda$ -Werte ist das Eigenwertspektrum des Systems und besteht im allgemeinen aus diskreten Punkten, ihren Häufungsstellen und kontinuierlichen Strecken des  $\lambda$ -Raumes. Wir werden die zu einem Punkte dieses Raumes gehörige Bewegung demgemäß periodisch, singular und aperiodisch nennen. Dieses stimmt nach (1) mit dem klassischen Kriterium einer periodischen Bewegung, daß sie durch eine (mehrfache) Fouriersche Reihe dargestellt werden kann, abgesehen von trivialen Ausnahmen überein.

Nach der Bornschen Auffassung muß man  $|\psi(x_k)|^2$  als eine Wahrscheinlichkeitsdichte der Koordinate  $x_k$  ansehen. Da klassisch nur eine

<sup>1)</sup> Gekürzte Göttinger Dissertation.

<sup>2)</sup> Für kinematische Probleme muß man allgemeinere Lösungen behandeln.

periodische Bewegung innerhalb eines begrenzten Teiles des Koordinatenraumes vor sich geht, könnte man auch hier erwarten, daß nur die zu einer periodischen Bewegung gehörigen  $\psi$  quadratisch integrierbar sein müßten, daß also alle Integrale

$$\int \psi_k \psi_k \rho_k dx_k$$

über das Grundgebiet existieren würden. Daß das nicht der Fall ist, erkennt man an einem einfachen Beispiel. Nimmt man für die potentielle Energie etwa  $\left[ e x p \frac{-1}{r^6 + a^6} \right]$ , so sieht man, daß die Wellengleichung für jeden Energiewert zwischen 0 und  $+1$  quadratisch integrierbare Lösungen hat. Falls aber die zu einer ihrer Natur nach unbegrenzten Koordinate gehörige Differentialgleichung (2) eine und nur eine singuläre Stelle im Endlichen besitzt, so ist  $\psi$  dann und nur dann quadratisch integrierbar, wenn die entsprechende Bewegung periodisch ist<sup>1)</sup>. Da jedes Teilchen eine singuläre Stelle und eine prinzipiell unbeschränkte Koordinate in die Differentialgleichung einführt, könnte man vermuten, daß dieser Satz für alle echten physikalischen Probleme gilt.

2. Die Eigendifferentiale. Wegen der Selbstadjungiertheit der Gleichungen (2) sind die sämtlichen  $\psi$  zueinander orthogonal. Bekanntlich<sup>2)</sup> müssen die periodischen Lösungen auf eins normiert werden, um die Heisenbergschen Matrizen zu liefern. Dieses können wir nach der Bornschen Auffassung als eine Wahrscheinlichkeitsaussage deuten: Die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß ein System gleichzeitig in zwei Quantenzuständen existiert, ist Null; das Gewicht jedes Quantenzustandes ist eins. Für die aperiodischen Bewegungen versagt einerseits wegen der Nichtintegrabilität der entsprechenden  $\psi$  die Schrödingersche Normierung; andererseits hat jetzt die zweite Wahrscheinlichkeitsaussage über das Gewicht keinen Sinn.

Das mathematische Problem der Normierung kontinuierlicher Spektren ist von Hellinger<sup>3)</sup> für die quadratischen Formen, von Weyl<sup>4)</sup> für Sturm-Liouvillesche Gleichungen gelöst worden. Und zwar findet man

1) Der Beweis beruht darauf, daß man im Unendlichen entweder zwei beschränkte, nicht integrierbare Lösungen oder eine unbeschränkte und eine integrierbare hat, die nur für gewisse  $\lambda$ -Werte mit dem an der anderen singulären Stelle analytischen Integral übereinstimmt.

2) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 734, 1926.

3) E. Hellinger, Crelles Journ. **136**, 1, 1910.

4) H. Weyl, Math. Ann. **68**, 220, 1910.

nicht, daß es ein eindeutiges Normierungsverfahren gibt, sondern daß für jede stetige Funktion  $f(\lambda)$  die Bedingung<sup>1)</sup>

$$\lim_{\Delta f \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta f} \int \varrho dx \mathcal{A}_1 \Theta \mathcal{A}_2 \Theta = \delta_{12}$$

$$\mathcal{A}_1 \Theta = \int_{f_1}^{f_1 + \Delta f} \psi df(\lambda); \quad \mathcal{A}_2 \Theta = \int_{f_2}^{f_2 + \Delta f} \psi df(\lambda) \quad (3)$$

eine durchführbare Normierung der  $\psi$  liefert. Dabei ist  $\delta_{12} = 0, 1$ , je nachdem die Intervalle  $f_1, f_1 + \Delta f$  und  $f_2, f_2 + \Delta f$  aus- oder ineinanderliegen. Man kann offenbar durch eine geeignete Wahl von  $f(\lambda)$  die von  $\psi$  abgeleiteten Matrizen mit einer willkürlichen Funktion von  $\lambda$  multiplizieren. Das physikalische Problem ist die Bestimmung von  $f$ .

3. Das normierende Differential<sup>2)</sup>. Für diesen Zweck betrachten wir zunächst eine Differentialgleichung (2) mit Punkt- und Streckenspektrum. Das Ergebnis für  $f$  wird dann allgemein gelten. Wir fassen zwei, der Eigenfunktion  $\psi(\lambda_1)$  und dem Eigendifferential<sup>3)</sup>  $\mathcal{A} \Theta(\lambda_2)$  entsprechende Anfangszustände ins Auge und berechnen nach einer von Dirac<sup>4)</sup> angegebenen Methode die von einer Lichtwelle erzeugten Über-

1) Dabei ist (3) gerade die Bedingung, daß die durch

$$F(x) \psi(\lambda, x) = \int F(\lambda, \lambda') d\Theta(\lambda') \quad (3a)$$

definierten kontinuierlichen Matrixkomponenten einer Funktion  $F(x)$  durch

$$F(\lambda, \lambda') = \int \varrho dx F(x) \psi(x, \lambda) \psi^*(x, \lambda')$$

gegeben seien. Denn aus (3a) folgt

$$\int F(x) \psi(\lambda, x) \psi^*(\lambda', x) \varrho dx = \int \varrho dx \psi^*(\lambda', x) \int F(\lambda, \lambda'') d\Theta(\lambda'').$$

2) Die Überlegungen dieses Abschnittes können etwas vereinfacht werden, indem man das Integral des Quadrats der gestörten Eigendifferentiale statt das Quadrat der Koeffizienten dieser Eigendifferentiale als Übergangswahrscheinlichkeiten nimmt. Man erhält dann statt (5)

$$\frac{2\pi}{c h^2 v^2} I_v |\dot{M}(\lambda_1, \lambda_2)|^2 \Delta f.$$

Man kann ferner zeigen, daß alle Übergangswahrscheinlichkeiten gegenüber Transformationen von  $f$  invariant sind und daß für alle  $f$  das Gleichgewichtsprinzip seine Gültigkeit behält. Unsere Wahl von  $f$  entsteht dadurch, daß man verlangte, daß das Quadrat der Matrixkomponenten selber für die Absorptionskoeffizienten maßgebend sein sollten. Sie hat außerdem noch die Eigenschaft, daß nur für sie das statistische Gewicht einer Strecke durch das Integral des Quadrats der Eigendifferentiale gegeben ist. (Anm. bei der Korrektur.)

3) Die  $\mathcal{A} \Theta(\lambda)$  sind im Grenzfall wegen der Vertauschbarkeit der Folge der Integration nach  $\lambda$  und der Differentiation nach  $x$  Lösungen der Differentialgleichungen.

4) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

gangswahrscheinlichkeiten  $\lambda_1 \rightarrow \mathcal{A}\lambda_2$ ,  $\mathcal{A}\lambda_2 \rightarrow \lambda_1$ . Wir berechnen dann nach Born<sup>1)</sup> die Gewichte der zwei Anfangszustände — für  $\mathcal{A}\Theta$  natürlich in einem etwas erweiterten Sinne —, und sodann quasiklassisch die Gewichte der Zustände im thermodynamischen Gleichgewicht. Hieraus erhalten wir, wegen der Unabhängigkeit<sup>2)</sup> dieser Wahrscheinlichkeiten, die Übergangswahrscheinlichkeit für das Gleichgewicht. Endlich verlangen wir, daß diese einander gleich sein sollen, und erhalten eine Bedingung für  $f$ .

Wir schreiben die Gleichung (2) in der Form

$$\partial^2/\partial x^2 (\sqrt{\varrho} \psi) + [\lambda + X'(x)] \sqrt{\varrho} \psi = 0.$$

Da diese Gleichung Punkt- und Streckenspektrum besitzt, muß  $X'$  (4) asymptotisch einem begrenzten Wert zustreben, den wir offenbar gleich Null setzen können<sup>3)</sup>:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} X' = 0.$$

Wir berechnen jetzt die Störung, die eine polarisierte Lichtwelle (mit elektromagnetischem Potential  $\mathfrak{A}$ ) in den Systemen a)  $\psi(\lambda_1)$  und b)  $\mathcal{A}\Theta(\lambda_2)$  erzeugt. Sei  $M(x)$  die Komponente des elektrischen Moments des Systems parallel  $\mathfrak{A}$ .  $M$  hängt auch von den anderen Koordinaten  $x_k$  ab; wir können aber hier diese Abhängigkeit vernachlässigen, da es sich nur um Änderungen in einem bestimmten  $\lambda_k$  handelt. Die Störungsfunktion in der Schrödingerschen Gleichung ist dann  $\frac{\mathfrak{A} \dot{M}}{c}$ . Wenn wir jetzt in dieser gestörten Gleichung mit dem Ansatz

$$\Sigma \alpha(\lambda) \psi(\lambda) + \int \alpha(\lambda) d\Theta(\lambda)$$

eingehen, so erhalten wir nach der Diracschen Methode eine Differentialgleichung für  $\alpha(\lambda)$

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar c}{2\pi} \dot{\alpha}(\lambda) = & \Sigma_{\lambda'} \alpha(\lambda') \dot{M}(\lambda \lambda') \mathfrak{A} \exp \left\{ \frac{2\pi i}{h} (E_\lambda - E_{\lambda'}) t \right\} \\ & + \int \alpha(\lambda') \dot{M}(\lambda \lambda') \mathfrak{A} \exp \left\{ \frac{2\pi i}{h} (E_\lambda - E_{\lambda'}) t \right\} df(\lambda') \end{aligned}$$

1) M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926.

2) P. A. M. Dirac (l. c.); Born (l. c.).

3) Der Fall, daß  $X'$  keinem Grenzwert zustrebt, sondern oszilliert, bietet keine besonderen Schwierigkeiten; nur müssen überall Integrale  $X = \int X' dx$  durch ihre Mittelwerte ersetzt werden. Dieser Fall kommt z. B. beim Compton-effekt vor. Unsere Normierung gilt auch da (W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926).

Setzen wir jetzt die Anfangswerte von  $\alpha$  ein, integrieren, setzen die so erhaltenen  $\alpha$ -Werte wieder ein, integrieren wieder, und vernachlässigen wir endlich die von den Phasen abhängigen Terme, so erhalten wir für die Zeit  $T$

$$\begin{aligned} \text{a) } |\alpha(\lambda_2)^2|_T &= \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} |M(\lambda_2, \lambda_1)^2| \left| \int \Re e x p \left\{ \frac{2\pi}{h} (E_{\lambda_1} - E_{\lambda_2}) t \right\} dt \right|^2 \\ \text{b) } |\alpha(\lambda_1)^2|_T &= |\alpha(\lambda_2)^2|_T \mathcal{A} f^2. \end{aligned}$$

Wir bemerken jetzt, daß die Strahlungsdichte pro Frequenzeinheit

$$I_\nu = \frac{2\pi\nu^2}{c} \left| \int_0^T \Re e^{2\pi i \nu t} dt \right|^2$$

ist. Die Anzahl der in a) von  $\lambda_1$  nach  $\lambda_2$  bis  $\lambda_2 + \mathcal{A}\lambda$  übergehenden Systeme ist

$$\frac{2\pi}{c h^2 \nu^2} |M(\lambda_1, \lambda_2)|^2 I_\nu \mathcal{A} \left( \frac{E_2}{h} \right); \quad \nu = \frac{1}{h} (E_{\lambda_2} - E_{\lambda_1}). \quad (5)$$

Die Anzahl der in b) von  $\lambda_2$  bis  $\lambda_2 + \mathcal{A}\lambda$  nach  $\lambda_1$  übergehenden ist

$$\frac{2\pi}{c h^2 \nu^2} I_\nu |M(\lambda_1, \lambda_2)|^2 \mathcal{A} f^2. \quad (6)$$

Wir gehen jetzt zur Berechnung der Gewichte des Anfangszustandes über. Nach dem oben Gesagten ist das für den Fall a) gleich der Einheit. Um das Gewicht eines zu einer aperiodischen Bewegung gehörigen  $\lambda$ -Intervalls zu definieren, verfahren wir folgendermaßen: Wir betrachten im Koordinatenraum  $(x_1, x_2 \dots x_n)$  des Systems eine unendlich ferne Fläche  $x = \text{const}$ . Als Gewicht einer Strecke  $\mathcal{A}\lambda$  nehmen wir die in der Zeiteinheit durch diese Fläche strömende und  $\mathcal{A}\lambda$  entsprechende Wahrscheinlichkeit. Diese erhalten wir aus einer Anwendung des Greenschen Satzes auf die Schrödingersche Differentialgleichung: die Gesamtwahrscheinlichkeitsänderung in einem abgeschlossenen Bereiche des Raumes ist durch ein Flächenintegral über die begrenzende Fläche gegeben<sup>1)</sup>:

$$\frac{d}{dt} \int |\Psi^2| d\tau = \int \frac{h}{2\pi\mu} \Im (\Psi \nabla \Psi^*) d\tau'.$$

Der durch unsere Fläche strömende Teil ist wegen der Normierung<sup>2)</sup> der

$$\Sigma_\infty = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{hQ}{2\pi\mu g^2} \Im [\Psi(x) \Psi'(x)^*]^3. \quad (7)$$

<sup>1)</sup>  $\mu$  ist hier eine Masse; für das Einkörperproblem die Masse des Teilchens.  $\Im$  bedeutet „imaginärer Teil“.

<sup>2)</sup> Falls mehrere  $\lambda_u$  kontinuierlich sind, so hat man die Integrale durch Mittelwerte zu ersetzen.

<sup>3)</sup> Dabei ist das Längenelement in der  $x$ -Richtung durch  $ds = g dx$  gegeben. Nach Gleichung (2) hängt  $g$  nicht von  $x$  ab.

Für  $\Psi = \mathcal{A}\Theta(\lambda_2) e^{\frac{2\pi i x}{h}}$  können wir dies mit der Gleichung (4) und der Bedingung (3) berechnen. Sei  $u(x)$  eine Lösung von (4) und  $\xi(\lambda)$  ein normierender Faktor, dann wird <sup>1)</sup>

$$\varrho^{1/2} \mathcal{A}\Theta = \int_{f(\lambda_2)}^{f(\lambda_2 + \mathcal{A}\lambda)} \xi(\lambda) u(x, \lambda) df(\lambda); \quad \Sigma_\infty = \frac{h}{2\pi\mu} \int \mathfrak{I}[u(x) u'(x)^*] \xi^2 [\mathcal{A}f(\lambda)]^2.$$

Die allgemeine asymptotische Lösung der Gleichung lautet

$$u \rightarrow K e^{i\sqrt{\lambda}[x + X/\lambda + \gamma(\lambda)]}, \tag{8}$$

wo  $K$  und  $\gamma$  stetige, mit  $\lambda$  langsam veränderliche Funktionen sind. Hieraus bilden <sup>2)</sup> wir den Integranden des Integrals in (3)

$$\xi \varrho^{1/2} u^* \mathcal{A}\Theta \rightarrow \frac{4}{x} f' K^2 \xi^2 \lambda^{1/2} \sin \left\{ \left( \frac{x}{\sqrt{\lambda}} + \frac{X}{\sqrt{\lambda^3}} \mathcal{A}\lambda \right) \right\}.$$

Die Bedingung (3) lautet also

$$\lim_{\mathcal{A}\lambda \rightarrow 0} \lim_{\mathcal{A} \rightarrow \infty} \int_0^{\mathcal{A}} 4 K^2 \xi^2 \lambda^{1/2} f' \sin \left\{ \left( \frac{x}{\sqrt{\lambda}} + \frac{X}{\sqrt{\lambda^3}} \right) \mathcal{A}\lambda \right\} \frac{dx}{x} = 1. \tag{9}$$

Das wird <sup>3)</sup>

$$4\pi K^2 \xi^2 \lambda^{1/2} f'.$$

Andererseits ergibt (8)

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \mathfrak{I}(u(x) u'(x)^*) = \lambda^{1/2} K^2,$$

also wird

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \xi^2 \mathfrak{I}(u(x) u'(x)^*) = \frac{1}{4} \pi f'. \tag{10}$$

Das für das System b) berechnete „Gewicht“ der Strecke  $\mathcal{A}\lambda$  wird also

$$\Sigma_\infty = \frac{h}{8\pi^2\mu} \frac{[\mathcal{A}f(\lambda_2)]^2}{f'(\lambda_2)}. \tag{11}$$

Wir müssen jetzt das Verhältnis der statistischen Gewichte der Strecke  $\mathcal{A}\lambda$  und des Wertes  $\lambda_1$  nach der klassischen Quantentheorie berechnen. Elementare statistische Betrachtungen <sup>4)</sup> zeigen, daß es  $\mathcal{A}E_2$  selbst proportional sein muß; aber wir kommen mit diesem Ergebnis nicht aus, da es uns zum Beispiel nicht das Intensitätsverhältnis des

<sup>1)</sup> Wegen der oben erwähnten Vertauschbarkeit der Folge der Integration nach  $\lambda$  und der Differentiation nach  $x$ .

<sup>2)</sup> Man kann den asymptotischen Wert überall gebrauchen, weil das Integral zwischen allen endlichen Grenzen beim Grenzübergang verschwindet.

<sup>3)</sup> Man führe  $y = \left( \frac{x}{\sqrt{\lambda}} + \frac{X}{\sqrt{\lambda^3}} \right) \mathcal{A}\lambda$  als neue Integrationsvariable ein. Siehe *F. Fues, Ann. d. Phys.* **81**, 422, 1926.

<sup>4)</sup> Siehe hierzu *J. R. Oppenheimer, Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 422, 1926.

kontinuierlichen und Linienspektrums ergeben würde. Wir stellen also diese rein kinematische Frage: Im Mittel sitzt in jedem diskreten Quantenzustand ein Teilchen; wieviele Teilchen mit  $\lambda$ -Werten zwischen  $\lambda_2$  und  $\lambda_2 + \Delta\lambda$  schreiten dann im Mittel in der Zeiteinheit über eine unendlich ferne Grenze hinein? Dabei sind alle anderen Quantenkonstanten festzuhalten. Denken wir uns einen aus der zu  $\lambda$  gehörigen Wirkungsvariablen  $J = J(\lambda)$  und der kanonischen Winkelvariablen  $w$  bestehenden Phasenraum, so lautet die Antwort offenbar: die durch  $h$  geteilte in der Zeiteinheit von den Teilchen zurückgelegte Fläche dieses Raumes:  $\dot{w} J'(\lambda) \Delta\lambda$ . Aus der Gleichung (4) sehen wir ferner, daß  $x$  asymptotisch nur von  $w$  abhängt; daher treten alle diese Teilchen tatsächlich über die  $x = \text{const}$ -Fläche im Koordinatenraum herüber. Da auch quantenmechanisch in diesem Falle

$$\dot{w} = \frac{\partial E}{\partial J}$$

ist, erhalten wir für das oben definierte statistische Gewicht der Strecke  $\lambda_2, \lambda_2 + \Delta\lambda$

$$\frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial J} \frac{\partial J}{\partial \lambda} \Delta\lambda = \frac{1}{h} \Delta E_x \quad (12)$$

Wir dividieren jetzt (6) durch (11), multiplizieren den Quotienten dann mit (12). Dieses ergibt dann die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Intervall  $\lambda_2, \lambda_2 + \Delta\lambda$  nach  $\lambda_1$  in einem Gleichgewichtssystem, und muß daher (5) gleich sein. Wir erhalten also

$$\left. \begin{aligned} \Delta \left( \frac{E_2}{h} \right) &= \frac{8 \pi^2 \mu g^2}{h^2 f'} \Delta E_2, \\ \frac{df}{d\lambda} &= \frac{h}{8 \pi^2 \mu g^2}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Man kann sich leicht überzeugen, daß dieses Ergebnis auch im allgemeinen gilt. Nur wenn  $X'$  asymptotisch positiv unendlich wird, und wenn es asymptotisch wesentlich von einem anderen kontinuierlich veränderlichen  $\lambda$  abhängt, müßte man das statistische Argument etwas ändern. Dieser Fall wird wohl in physikalischen Problemen nie vorkommen.

Die Eigendifferentiale sind also

$$\Delta \Theta(\lambda) = \int_{\lambda}^{\lambda + \Delta\lambda} \frac{h}{8 \pi^2 \mu g^2} \psi d\lambda.$$

Damit ist die Normierung durchgeführt.

Zum Schluß bemerken wir: Falls man, wie in den üblichen Problemen

$$\frac{dE}{d\lambda} = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu g^2}$$

hat, so hat  $df$  die Dimensionen einer Frequenz. Die Quadrate der photoelektrischen Matrixkomponenten unterscheiden sich dann durch einen Zeitfaktor von den periodischen, wie es auch sein sollte<sup>1)</sup>. Und die Zahl der in der Strecke  $\Delta\lambda$  (pro Zeiteinheit) eintretenden Teilchen ist nun im Gleichgewicht gerade

$$\frac{h}{2\pi\mu} \rho \mathfrak{S}(\psi \psi'^*) \Delta f = \int \Delta \Theta^2 \rho dx,$$

wenn hier  $\psi$  nach (10) normiert ist.

## II. Anwendung auf das Zweikörperproblem.

1. Die Lösung der Differentialgleichung<sup>2)</sup>. Die Berechnung der Eigenfunktionen führen wir in zwei Schritten durch. Wir finden erstens die beschränkten, eindeutigen, zweimal stetig differentierbaren Lösungen unserer Gleichung. Eine solche Lösung bezeichnen wir mit  $u$ , den entsprechenden normierenden Faktor mit  $\xi$ , und schreiben  $\psi = \xi u$ . Wir werden auch immer die Argumente und Parameter von  $\psi$ ,  $\xi$  und  $u$  unterdrücken, wenn der Sinn sonst klar ist.

Wir nehmen als Modellsystem einen schweren Kern der Masse  $M$ , der ein Elektron mit dem Potential  $-\frac{Z\varepsilon^2}{R} - \frac{b}{R^2}$  anzieht. Dabei ist  $R$  der Elektronenabstand,  $Z\varepsilon$  die „Kernladung“,  $-\varepsilon$  die Elektronenladung, und  $b$  eine kleine Konstante, die für das Wasserstoffatom verschwindet, für  $K$ -Elektronen in schweren Atomen einen roh berechenbaren Wert annimmt. Nach der üblichen Abspaltung der Schwerpunktsbewegung und Separation der übrigen Gleichung in Polarkoordinaten erhalten wir zunächst

$$\begin{aligned} u''(\varphi) + \lambda_\varphi u &= 0, \\ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial u}{\partial \vartheta} \right) + \left( \lambda_\vartheta - \frac{\lambda_\varphi}{\sin^2 \vartheta} \right) u &= 0, \\ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \left( \gamma^2 + \frac{\alpha}{r} - \frac{k(k+1)}{r} \right) u &= 0. \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Weil man klassisch für periodische Bewegungen die Ausstrahlung pro Zeiteinheit, für aperiodische für die ganze Bahn berechnet.

<sup>2)</sup> Die Ergebnisse dieser Abteilung sind von E. Fues, Ann. d. Phys. 80, 1926, für das Molekülproblem, von J. R. Oppenheimer, Proc. Camb. Phil. Soc. (l. c.) für das hier behandelte gegeben worden.

Die Gleichungen sind alle bekannt. Das erste Ergebnis ist, daß die  $\vartheta$ - und  $\varphi$ -Bewegungen für periodische und aperiodische Bahnen gleich sind; im besonderen muß man  $\lambda_\varphi = m^2$ ,  $\lambda_\vartheta = s^2 - \frac{1}{4}$  setzen. Das würde klassisch nicht der Fall gewesen sein, wo man die Quantenbedingung aus der Periodizität der Bewegung selbst, und nicht aus dem periodischen Charakter der Koordinaten ableitete. Bekanntlich muß man  $m$  ganzzahlig,  $s$  halbzahlig annehmen, und erhält

$$\left. \begin{aligned} u(\varphi) &= \cos m \varphi + i \sin m \varphi, \\ u(\vartheta) &= P_{s-1/2}^{(m)}(\cos \vartheta). \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die Gleichung für  $u(r)$  lautet

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \left( \gamma^2 + \frac{\alpha}{r} - \frac{k(k+1)}{r^2} \right) u = 0. \quad (15)$$

Dabei ist

$$\gamma = + \sqrt{-\frac{8\pi^2}{h^2} \cdot \frac{mM}{m+M} E}, \quad \alpha = \frac{8\pi^2 Z e^2 m M}{h^2 (m+M)},$$

und

$$k(k+1) = s^2 - \frac{8\pi^2 b m M}{h^2 (m+M)} - \frac{1}{4}.$$

Für  $b = 0$  ist  $k$  ganzzahlig.  $m$  ist die Elektronenmasse,  $E$  die Energie der Teilchen bei ruhendem gemeinsamen Schwerpunkt.

Die Funktionen

$$u = r^k \int_C e^{zr} (z - \gamma)^{k+n} (z + \gamma)^{k-n} dz, \quad (16)$$

wo  $n = \frac{\alpha}{\gamma}$  ist, genügen (15), wenn  $C$  so gewählt ist, daß

$$\int_C \frac{\partial}{\partial z} [e^{zr} (z - \gamma)^{k+n+1} (z + \gamma)^{k-n+1}] dz = 0.$$

Wir werden mit den partikulären Lösungen zu tun haben, die aus der folgenden Wahl von  $C$  entstehen:

$u_1, C_1$ : eine aus dem negativ Unendlichen herkommende,  $+\gamma$  umkreisende, einfache Schleife,

$u_2, C_2$ : eine ähnliche,  $-\gamma$  umkreisende Schleife,

$u_3, C_3$ : eine um  $+\gamma$  und  $-\gamma$  herumgelegte Doppelschleife.

Dann ist<sup>1)</sup>

$$u_3 = (1 - e^{2\pi i(k+1+n)}) u_1 + (1 - e^{2\pi i(k+1-n)}) u_2. \quad (17)$$

<sup>1)</sup> Vgl. L. Schlesinger, Differentialgleichungen, V. W. V., Berlin 1922, Kap. VIII.

Verschwindet  $u_3$  nicht identisch, so ist sie eine ganze Transzendent. Ist sie außerdem auch im Unendlichen beschränkt, so ist sie die gesuchte Lösung. Ist sie es nicht, so existiert in diesem Falle keine Lösung.

Setzen wir

$$u_3 = \sum_{\tau=0}^{\infty} \frac{\gamma^{\tau+k}}{\tau!} \int_{C_3} (z - \gamma)^{k+n} (z + \gamma)^{k-n} z^{\tau} dz = \sum_{\tau} c_{\tau} r^{\tau+k} \quad (18)$$

in (15) ein, so erhalten wir die einfache Rekursionsformel

$$\tau(2k + \tau + 1) c_{\tau} + \alpha c_{\tau-1} - \gamma^2 c_{\tau-2} = 0.$$

Aus dieser finden wir mit  $c_{-n} = 0$

$$c_{\tau} = c_0 \cdot \frac{|\gamma|^{\tau} f(k, \sigma)}{\prod_{\nu=1}^{\tau} \nu(2k + \nu)}, \quad \sigma = \frac{\alpha}{|\gamma|}. \quad (19)$$

Wir geben hier die ersten acht  $c_{\tau}/c_0$  wieder:

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= -\sigma, \\ f_2 &= \sigma^2 - (2\bar{k} + 1), \\ f_3 &= -\sigma^3 + (6\bar{k} + 5)\sigma, \\ f_4 &= \sigma^4 - (12\bar{k} + 14)\sigma^2 + (12\bar{k}^2 + 24\bar{k} + 9), \\ f_5 &= -\sigma^5 + (20\bar{k} + 30)\sigma^3 - (60\bar{k}^2 + 160\bar{k} + 89)\sigma, \\ f_6 &= \sigma^6 - (30\bar{k} + 55)\sigma^4 + (180\bar{k}^2 + 600\bar{k} + 439)\sigma^2 - (120\bar{k}^3 \\ &\quad + 540\bar{k}^2 + 690\bar{k} + 225), \\ f_7 &= -\sigma^7 + (40\bar{k} + 91)\sigma^5 - (380\bar{k}^2 + 4320\bar{k} + 11239)\sigma^3 \\ &\quad + (720\bar{k}^3 + 5300\bar{k}^2 + 7340\bar{k} + 3429)\sigma, \\ f_8 &= \sigma^8 - (54\bar{k} + 140)\sigma^6 + (800\bar{k}^2 + 6560\bar{k} + 13934)\sigma^4 \\ &\quad - (3240\bar{k}^3 + 22520\bar{k}^2 + 42886\bar{k} + 25010)\sigma^2 \\ &\quad + (1680\bar{k}^4 + 13440\bar{k}^3 + 36170\bar{k}^2 + 36960\bar{k} + 11025). \end{aligned} \right\} (19a)$$

Dabei ist  $\bar{k} = k + \frac{1}{2}$  gesetzt.

Andererseits finden wir durch Ausführung der Integrale in (18)

$$c_{\tau} = \frac{|\gamma|^{2k+\tau+1}}{\tau!} e^{i\pi(k+n)} (1 - e^{2\pi i(k-n)}) \cdot (1 - e^{2\pi i(k-n)}) \cdot Q,$$

$$Q = B(\tau + 1, k + n + 1) F(n - k, \tau + 1, n + k + \tau + 2, -1) + (-1)^{\tau} B(\tau + 1, k - n + 1) F(-n - k, \tau + 1, k + 2 + \tau - n, -1). \quad (20)$$

Darin ist  $B$  das Eulersche Integral erster Gattung,  $F$  die hypergeometrische Reihe.

Eine asymptotische Entwicklung erhalten wir aus (17) und

$$\left. \begin{aligned} u_1 &\sim (1 - e^{2\pi i(k-n)}) r^{n-1} e^{\gamma r} \Gamma(k+1-n) (-2\gamma)^{n+k} \\ &\quad \left(1 + \frac{(-n+k+2)(-n+k+1)}{2\gamma r} + \dots\right), \\ u_2 &\sim (1 - e^{2\pi i(k+n)}) r^{-n-1} e^{\dagger \gamma r} \Gamma(k+1+n) (2\gamma)^{-n+k} \\ &\quad \left(1 - \frac{(n+k+2)(n+k+1)}{2\gamma r} + \dots\right) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Man sieht jetzt, daß auch in diesem Falle das Schrödingersche Resultat gilt: Für jedes positive  $E$  ist  $u_3$  eine beschränkte ganze Transzendente. Für negative  $E$  muß dagegen  $n - k = 1, 2, \dots$  sein<sup>1)</sup>, um eine solche zu liefern. Wählt man in diesem Falle  $C_4$  als einen Kreis um den Punkt  $z = -\gamma$ , so wird

$$u_4 = 2\pi i \cdot (-2\gamma)^{2k+1} r^k e^{-\gamma r} \sum_{j=0}^{n-k-1} \frac{(-2\gamma r)^j}{j!} \binom{n+k}{n-k-1-j}. \quad (22)$$

2. Die Normierung der Lösungen. Die Werte von  $\xi(\varphi)$ ,  $\xi(\vartheta)$  und  $\xi(r)$  für den periodischen Fall erhalten wir durch Einsetzen von (14) und (22) in  $\int |\psi|^2 d\tau = 1$ . Es wird

$$\begin{aligned} \xi_\varphi^{-2} &= 2\pi; & \text{also } \xi_\varphi &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, \\ \xi_\vartheta^{-2} &= \frac{1}{s} \cdot \frac{(s+m-\frac{1}{2})!}{(s-m-\frac{1}{2})!}; & \xi_\vartheta &= \sqrt{s \frac{(s-m-\frac{1}{2})!}{(s+m-\frac{1}{2})!}}, \\ \xi_r^{-2} &= -4\pi^2 (2\gamma)^{2k-1} A^2(n, k); & \xi_r &= \frac{A^{-1}(n, k)}{2\pi i (2\gamma)^{k-1/2}}; \\ & & A^2(n, k) &= n \frac{\Gamma(n+k+1)}{\Gamma(n-k)}. \end{aligned}$$

Setzen wir (17), (21), (13) in (10) und  $\varrho = r^2$  ein, so folgt für  $\xi_r$  im aperiodischen Falle

$$\xi_r^2 \{(1 - e^{2\pi i(k+n)})^2 \cdot (1 - e^{2\pi i(k-n)})^2 \cdot |\gamma| e^{3\pi i n} |2\gamma|^{2k} \Gamma(n+k+1) \Gamma(-n+k+1)\} = \frac{2\pi\mu}{h}.$$

<sup>1)</sup> Die Bedingung, daß  $-\gamma$  ein Pol des Integranden sei.

Folglich

$$\xi_r = \frac{\sqrt{\frac{4\pi\mu}{h}} |2\gamma|^{-k-1/2} e^{\frac{3\pi}{2}|n|}}{(1 - e^{2\pi i(k+n)})(1 - e^{2\pi i(k-n)}) \sqrt{\Gamma(k+1-n)\Gamma(k+1+n)}} \quad (23)$$

Wir werden später die normierten Koeffizienten  $\bar{c}_x = \xi c_x$  gebrauchen. Hier geben wir  $\bar{c}_0$ , woraus die höheren  $c_x$  nach (19) zu bestimmen sind:

$$\bar{c}_0 = \sqrt{\frac{4\pi\mu}{h}} |2\gamma|^{k+1/2} \cdot e^{\frac{\pi}{2}|n|} \frac{\sqrt{\Gamma(l+1+n)\Gamma(k+1-n)}}{(2k+1)!} \quad (24)$$

3. Die Matrixkomponenten. Wesentlich für die Übergangswahrscheinlichkeiten sind die Matrixkomponenten der kartesischen Koordinaten des Elektrons <sup>1)</sup>. Andererseits sind die durch das Atom erzeugten elektromagnetischen Potentiale <sup>2)</sup> im großen Abstand durch die Komponenten der Geschwindigkeiten bestimmt. In diesem Abschnitt sollen die nötigen Rechnungen durchgeführt werden.

Wir bemerken zunächst, daß die von  $\vartheta$  und  $\varphi$  herrührenden Faktoren davon unabhängig sind, ob die Bewegung periodisch ist oder nicht. Wir erhalten also in allen Fällen die Auswahlregel  $\Delta s = \pm 1, \Delta m = 0, \pm 1$ , und die Polarisationsfaktoren <sup>3)</sup>

$$\left. \begin{aligned} \omega_1(s, m; s', m') &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos \vartheta \sin \vartheta \psi(\vartheta, \varphi) \bar{\psi}'(\vartheta, \varphi) d\vartheta d\varphi \\ &= \frac{(3s - s' - 1 - 2m)(s' + m - \frac{1}{2})!}{4\sqrt{s s'} (s' - m - \frac{1}{2})!}, \\ \omega_2(s, m; s', m') &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2 \vartheta (\cos \varphi + i \sin \varphi) \psi \bar{\psi}' d\vartheta d\varphi \\ &= \frac{\Delta s}{2\sqrt{s s'}} \frac{\{(s' + m + \frac{1}{2})!(s - m - \frac{1}{2})!\}^{1/2}}{\{(s' - m - \frac{3}{2})!(s + m - \frac{1}{2})!\}}, \\ \omega_3(s, m; s', m') &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^2 \vartheta (\cos \varphi - i \sin \varphi) \psi \bar{\psi}' d\vartheta d\varphi \\ &= \frac{\Delta s}{2\sqrt{s s'}} \frac{\{(s' + m - \frac{3}{2})!(s - m - \frac{1}{2})!\}^{1,2}}{\{(s' - m + \frac{1}{2})!(s + m - \frac{1}{2})!\}}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

<sup>1)</sup> P. A. M. Dirac, l. c.

<sup>2)</sup> W. Gordon, l. c.

<sup>3)</sup> Die Rekursionsformeln für  $P_n^{(m)}$  sind z. B. bei C. Eckart, Phys. Rev. **28**, 927, 1926 zu finden.

Man sieht leicht aus (17) und (21) daß die „periodischen“ und „photoelektrischen“ Matrixkomponenten existieren, daß aber, wie auch klassisch, die „aperiodischen“ divergieren. Auch der Gordonsche Ansatz für die Potentiale versagt in diesem Falle. Nur wenn man zu ihren Ableitungen, den Feldstärken selbst, übergeht, erhält man endliche Matrizen. Diese sind durch  $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$  bestimmt oder, nach den Bewegungsgleichungen für  $b = 0$  durch

$$\frac{Z\varepsilon^2}{\mu} \cdot \frac{x}{r^3}, \quad \frac{Z\varepsilon^2}{\mu} \cdot \frac{y}{r^3} \quad \text{und} \quad \frac{Z\varepsilon^2}{\mu} \cdot \frac{z}{r^3}.$$

Wir haben also die periodischen und photoelektrischen Matrizen von  $r$ , die aperiodischen von  $1/r^2$  zu berechnen. Offenbar haben wir immer  $\mathcal{A}k \leq 1$ .

A. Zum Vergleich der Linien- und kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten geben wir die periodischen Matrixkomponenten.

$$\Gamma = \sum_{j'=0}^{n+k-1} \sum_{j=0}^{n'-k'-1} \frac{(n+n')^4 n^{k+j} n'^{k'+j'} (-2)^{j+j'} \Gamma(n+k+1) \Gamma(n'+k'+1) \Gamma(k+k'+j+j'+4)}{(n+n)^{k+k'+j+j'+4} j! j'! \Gamma(2k+j+2) \Gamma(2k'+j'+2) \Gamma(n-k-j) \Gamma(n'-k'-j')} \left\{ \frac{\Gamma(n-k) \Gamma(n'-k')}{\Gamma(n+k+1) \Gamma(n'+k'+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \Gamma, \tag{26}$$

B. Setzen wir (18) und (22) in das Integral ein, so erhalten wir durch partielle Integration eine Reihe, die nur für  $k' = 0$  konvergiert. Wir gebrauchen deshalb das Integral (16) und (22), und integrieren erst nach  $r$ , dann nach  $z$ :

$$\begin{aligned} & \xi \xi' \int_{C_3'} dz (z - \gamma')^{n'+k'} (z + \gamma')^{-n'+k'} \int_0^\infty r^8 dr e^{zr} u_4(n, k; r) \\ &= 2\pi \xi \xi' \sum_{j=0}^{n-k-1} \binom{n+k}{n-k-j-1} \frac{\Gamma(k+k'+j+4)}{j!} (-2\gamma)^{2k+j+1} \int_{C_3'} \frac{(z - \gamma')^{n'+k'} (z + \gamma')^{-n'+k'}}{(-z + \gamma)^{k+k'+j+4}} dz = \sum_j t_j I_j. \end{aligned}$$

Diese Formel ist nicht für eine allgemeine Bestimmung der Matrixkomponente geeignet; sie ergibt aber sofort die zwei Grenzfälle  $\gamma \ll \gamma'$  und  $\gamma' < \gamma$ .

1. Hier nehmen wir das Doppelschleifenintegral längs eines Halbkreises vom Radius  $|\gamma'|$ , vermeiden den Pol des Integranden und erhalten

$$|r(n, k; n', k')| \rightarrow G_0 I_0 \rightarrow 2 \sin \frac{1}{2}(k + k' + 3) \pi \alpha G_0 |\gamma'|^{k-k-3},$$

wo<sup>1)</sup>

$$\alpha = \sum_{\sigma} (-1)^{\nu} \frac{1}{2\sigma - (k + k' + 3)} \binom{k'}{\sigma}.$$

Für gegebene  $n$  und  $\gamma'$  wird also

$$|r(n, k; n', k')| \rightarrow f_1(n, k, k') |\gamma'|^{-k - \frac{1}{2}} Z^{k + \frac{3}{2}}, \tag{27}$$

wo

$$f_1(n, k, k') = 2\alpha \sqrt{\frac{2\pi n}{h}} \sin \frac{1}{2}(k + k' + 3) \pi \cdot 2^{-k'} \cdot \left(\frac{8\pi^2 \mu \varepsilon^2}{n h^2}\right)^{k + \frac{3}{2}} \cdot Q', \tag{28}$$

$$Q' = \frac{\Gamma(n + k + 1) \Gamma(k + k' + 4)}{\Gamma(n - k) \Gamma(k' + 1) \Gamma(2k + 2)} \left\{ \frac{\Gamma(n - k)}{n \Gamma(n + k + 1)} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

2. Hier nehmen wir die imaginäre  $z$ -Achse für das Doppelschleifenintegral, und entwickeln den Nenner nach Potenzen von  $\frac{z}{\gamma}$ :

$$|r(n, k; n', k')| = \sum_{j=0}^{n-k-1} \sum_{\tau} (-2)^{k + \frac{3}{2} + j} \gamma^{-k - \tau - \frac{5}{2}} f_2(n, k, j) \binom{k + k' + j + 4}{\tau} \tau! \varepsilon_{\tau}, \tag{29}$$

$$f_2(n, k, j) = \frac{(-1)^j \Gamma(k + k' + j + 4) \Gamma(n + k + 1)}{\Gamma(n - k - j) \Gamma(2k + j + 2) \cdot j!} \left\{ \frac{\Gamma(n - k + 1)}{n \Gamma(n + k + 1)} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Aus (19) folgt die Konvergenz dieser Reihe für  $\left| \frac{\gamma'}{\gamma} \right| < 1$ . Sie konvergiert rasch für kleines  $|\gamma'|$  und ist deshalb bequem für die Untersuchung von Spektren in der Nähe der Grenze. Im Grenzfall  $\gamma' \rightarrow 0$  strebt  $|r(n, k; n', k')|$  einem konstanten,  $Z^2$  umgekehrt proportionalen Wert zu.

Um eine allgemein gültige Formel für  $r(n, k; n', k')$  zu erhalten, verwenden wir ein Verfahren von Fues<sup>2)</sup> an, das leider nur für ganzzahlige  $k$  und  $k'$  gilt. Denn das Integral  $I_j$  ist gleich  $(1 - e^{2\pi i(n+k)})$  mal einem einfachen positiven Schleifenintegral um  $(+\gamma', -\gamma')$ . Der Integrand

<sup>1)</sup> Die Formel versagt, wenn  $k + k'$  eine ungerade ganze Zahl ist. In diesem Fall ist  $r(n, k; n', k') \sim |\gamma'|^{-k - \frac{3}{2}}$  proportional [siehe (30)].

<sup>2)</sup> E. Fues, l. c.

hat im erläuterten Fall aber sonst nur eine Singularität, den Pol  $z = \gamma$ . Also ist

$$I_\gamma = (1 - e^{2\pi i(n+k)}) \operatorname{Res}_{z=\gamma} \left\{ \frac{(z - \gamma')^{n'+k'} (z + \gamma')^{-n'+k'}}{(\gamma - z)^{k+k'+j+4}} \right\} \\ = \gamma^{-k+k'-j-3} (-2\pi i) (1 - e^{2\pi i(n'+k')}) \left[ 1 + \left( \frac{\gamma'}{\gamma} \right)^2 \right]^{- (k+k'+j+3) + 2k'} \cdot Q'', \quad (30) \\ Q'' = \sum_{\sigma=0}^{\infty} \binom{k'+n'}{\sigma} \binom{k'-n'}{k+k'+j+3-\sigma} e^{-i \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left| \frac{\gamma'}{\gamma} \right| \cdot (k+k'+j+3-2\sigma)}.$$

Für ganzzahlige  $k$  und  $k'$  bricht die Reihe mit  $\sigma = k + k' + j + 3$  ab. Man erhält dann

$$\lim_{n' \rightarrow 0} r(n, k; n', k') = \operatorname{const} Z^{k + \frac{5}{2}} |\gamma'|^{-k - \frac{9}{2}}$$

und

$$\lim_{n' \rightarrow \infty} r(n, k; n', k') = \operatorname{const} Z^{-2}.$$

Ferner konvergiert die Reihe (30) auch für unganzzahlige  $k$  und  $k'$  und ergibt dann in den Grenzfällen genau die Formeln (27) und (29). Man könnte deshalb vermuten, daß (30) im allgemeinen eine brauchbare Näherung liefert.

C. Wir haben jetzt die aperiodischen Matrixkomponenten von  $r^{-2}$  zu berechnen. Am einfachsten setzen wir die Reihen (18) in das Integral ein, und integrieren bis zu einem bestimmten  $r$ -Wert  $R$ . Dabei muß  $R$  so gewählt werden, daß für beide Eigenfunktionen der asymptotische Wert (21) vernachlässigt werden kann — a fortiori, daß die Entwicklung (21) überhaupt gilt. Wenn  $\gamma$  und  $\gamma'$  einander nahezu gleich sind, ergibt das Verfahren eine gut konvergierende Reihe. Falls also

$$\Gamma(2k+2) |\gamma| R \gg 1,$$

$$\Gamma(2k'+2) |\gamma'| R \gg 1,$$

ist

$$r^{-2}(n, k; n', k') = \sum_{\tau} G_{\tau} R^{\tau+k+k'+1}, \quad (31)$$

wo

$$G_{\tau} = \sum_{\sigma=0}^{\tau} \frac{\bar{c}_{\sigma} \bar{c}'_{\tau-\sigma}}{\tau + k + k' + 1}.$$

Um  $r^{-2}$  bis zu  $\frac{1}{N}$  zu berechnen, muß man ungefähr  $2N$  Glieder der Reihe (31) nehmen. Andererseits können wir die Integrale (17)

gebrauchen, dann die Integrationsfolge wie in B vertauschen <sup>1)</sup>. Für große

$\gamma$  — d. h.  $\left| \frac{\gamma}{\gamma'} \right| \gg 1$ ,  $n \ll 1$ , ist

$$r^{-2}(n, k; n', k') = \Gamma(k + k' + 1) \xi_1 l |\gamma|^{k-k'} \bar{c}'_0, \quad (32)$$

wo

$$\xi_1 = (1 - e^{2\pi i(n+k)})(1 - e^{2\pi i(-n+k)}) \xi_r$$

und

$$l = 2 \sin \frac{\pi}{2} (k + k') \sum_{\sigma} (-1)^{\sigma} \frac{1}{(2\sigma - k - k') \binom{k}{\sigma}}.$$

Für ganzzahlige  $k$  und  $k'$  können wir wieder eine allgemeine Formel finden. Wir geben sie hier nur der Vollständigkeit halber wieder, da sie für die Rechnungen durch (31) und (32) ersetzt werden kann:

$$r^{-2}(n, k; n', k') = \frac{\Gamma(k + k' + 1) \cdot \gamma^{k-k'}}{2 \operatorname{Ein} \pi |n|} \xi_1 \sum_{\sigma} \binom{k+n}{\sigma} \binom{k-n}{k+k'-\sigma} L_{\sigma},$$

$$L_{\sigma} = \xi'_1 \int_{c'_3} \left(1 + \frac{z}{\gamma}\right)^{k+n-\sigma} \left(1 - \frac{z}{\gamma}\right)^{-k'-n+\sigma} (z-\gamma)^{k'+n'} (z+\gamma)^{k'-n'} dz$$

$$= \sum_{\mu r} \binom{k+n-\sigma}{\mu} \binom{\sigma-k-n}{\nu} (-1)^r \gamma^{-\mu-r-1} c'_{\mu+r}.$$

Falls  $\left| \frac{\gamma}{\gamma'} \right| \gg 1$ ,  $n \ll 1$ , geht dies in (32) über.

### III. Physikalische Ergebnisse.

1. Anwendbarkeit des Modells. Wenn man  $b = 0$  in (15) setzt, so erhält man den Fall des atomaren Wasserstoffs. Das atomare Wiedervereinigungsspektrum ist mehrfach <sup>2)</sup> beobachtet worden; doch wären Intensitätsmessungen ohne genauere Kenntnis der Energieverteilung im Kanalstrahl schwer zu deuten. Andererseits ist das einzige bekannte atomare Absorptionsspektrum — das an die Balmerreihe anknüpfende — noch nicht experimentell analysiert. In den Sternen findet Yü <sup>3)</sup> zum Beispiel, daß dieses Spektrum in der Nähe von  $H_{\beta}$  anfängt, steil bis zur Grenze ansteigt, und dann bis ins Ultraviolette wesentlich konstant bleibt. Die Theorie, wie wir zeigen werden, verlangt ganz eindeutig, daß die Absorption nach der Grenze nicht langsamer als  $\lambda^{2,9}$  abfällt. Wir möchten also den Versuch, dieses Spektrum etwa als ein verschwommenes atomares Spektrum zu deuten <sup>4)</sup>, als nicht zutreffend ansehen, und vielmehr glauben,

<sup>1)</sup> Um die Konvergenz der Integrale nach  $r$  zu sichern — was nach (21) verlangt ist — muß man  $R(z) = -\eta < 0$  setzen, und dann  $\eta$  gegen Null konvergieren lassen.

<sup>2)</sup> J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 255, 1917; **54**, 81, 1917.

<sup>3)</sup> C. Yü. Lick Observatory Bulletin **375**, 1926.

<sup>4)</sup> W. H. Crew und E. Hulbert, Phys. Rev. **28**, 936, 1926.

daß es sich auch hier, wie bei den Alkalien, um eine Überlagerung eines echten atomaren Spektrums und eines Molekülspektrums handelt. Röntgenabsorptionsmessungen sind auch im Wasserstoff bekannt. Wir werden sehen, daß die Theorie den wesentlichen Zug dieser Messungen — einen höheren Exponent im  $\lambda$ -Gesetz — genau wiedergibt. Ein den aperiodischen Matrizen entsprechendes Spektrum ist bei Wasserstoff nicht bekannt.

Unsere Rechnungen könnten auch eine angenäherte Gültigkeit haben in den Fällen, wo klassisch das Elektron wesentlich in einem gestörten Coulombfeld sich bewegt — bei den Alkalien und den tiefen Röntgenspektren schwerer Atome. Das ist jedoch bei dem heutigen Stand der Quantentheorie im allgemeinen noch nicht streng zu rechtfertigen. Bei den Alkalien kommt noch die Schwierigkeit hinzu, daß bekanntlich der Potentialansatz (II) auch für die periodischen Bewegungen nicht hinreicht. Wir wollen aber im folgenden annehmen, daß, falls wir  $b$  und  $z$  so wählen, daß das Potential mit dem wahren in der wesentlichen Strecke der Matrizenintegrale übereinstimmt, das Ergebnis auch roh gültig ist. Wir müssen aber bekennen, daß diese Annahme eigentlich einer eingehenderen Rechtfertigung bedarf.

Für die  $K$ -Elektronen in einem schweren Atom sieht man leicht, daß die wesentliche Strecke von  $\int r \cdot \rho \psi \psi^* dr$  für die photoelektrischen Übergänge gerade um den Radius der  $K$ -Elektronenbahn liegt. Aus der Ionisationsspannung des Heliums können wir aber  $n$  für diese Bahn roh berechnen. Andererseits können wir dann auch  $k$  aus  $n - k = 1$  berechnen und darauf auch  $b$  und wegen  $\mathcal{A}s = 1$  auch  $n', k'$  finden. Daß dieses Verfahren einen sehr guten Wert des Exponenten von  $\lambda$  liefert, mag zum Teil zufällig sein.

2. Das kontinuierliche Absorptionsspektrum des atomaren Wasserstoffs. Die Zahl der durch eine polarisierte Lichtwelle erzeugten Übergänge ist durch (5) gegeben. Mitteln wir über alle Polarisationsrichtungen, und multiplizieren wir das Resultat mit der pro Übergang absorbierten Energie, so erhalten wir für den Absorptionskoeffizienten  $\alpha_\nu$

$$\alpha_\nu I_\nu d\nu = \frac{8\pi^3 \nu \epsilon^2}{3c h} P(s) |r(n, k; n', k')|^2 I_\nu d\nu, \quad (33)$$

wo  $\nu = R/n^2 - R/n'^2$  und  $R$  die Rydbergsche Konstante ist und

$$P(s) = \frac{s + s'}{4s}. \quad (34)$$

Wir untersuchen zunächst die an die Lymanserie anknüpfenden Spektren. setzen dazu  $s = \frac{1}{2}$ ,  $s' = \frac{3}{2}$ ,  $k = 0$ ,  $k' = 1$ ,  $n = 1$ ,  $Z = 1$ . Betrachten

wir  $\alpha_r$  für sehr kurze Wellenlängen  $\lambda$ , dann gilt die Formel (27) für  $r(n, n')$ . Nun ist  $k + k' = 1$ , daher  $f_1 = 0$ ; d. h.  $r(n, n') \cdot \gamma^{k + 1/2} \rightarrow 0$ . Hierin haben wir eine Erklärung der von Hewlett<sup>1)</sup> beobachteten Tatsache, daß für Wasserstoff die Röntgenabsorption rascher mit wachsender Härte abfällt als bei schwereren Atomen. Experimentell findet Hewlett<sup>1)</sup> für den gesamten Schwächungskoeffizient  $c_1 + \text{const } \lambda^{9/2}$ . Deutet man wie üblich den ersten Term als Streuung, so stimmt der Absorptionskoeffizient mit dem theoretischen überein<sup>2)</sup>.

Betrachten wir nun mit Hilfe der Formel (29)  $\alpha_r$  in der Nähe der Grenze. Hier ist  $|\gamma'|$  klein,  $|n'|$  groß,  $\gamma = 0$ ,  $h + h' + j + 4 = 5$ ,  $f_2 = 4!$  und

$$r(1, n') = 2^{3/2} 4! \gamma^{-7/2} \bar{c}'_0 \sum_{\tau} \frac{(4 + \tau)!}{4!} c_{\tau}/c_0 \gamma^{-\tau}. \quad (35)$$

Für  $\gamma' \rightarrow 0$  wird dies nach (19)

$$2^{3/2} 3! \gamma^{-7/2} \bar{c}'_0 \left\{ \sum_{\tau} \frac{4 + \tau}{\tau!} (-1)^{\tau} - 2,85 |n'|^{-2} \dots \right\}.$$

Da

$$\sum_{\tau} \frac{4 + \tau}{\tau!} (-1)^{\tau} = \left[ \frac{d}{dx} (x^4 e^{-x}) \right]_{x=1}$$

und nach (24)

$$\bar{c}'_0 \simeq \frac{2^{3/2}}{3!} \sqrt{\frac{2\mu}{h}} \sqrt{\frac{\pi}{2}} (\gamma' n')^{3/2} \left( 1 + \frac{1}{2} |n'|^{-2} \dots \right),$$

wird (35)

$$r(1, n') \simeq \frac{24}{e} \sqrt{\frac{\pi\mu}{h}} \gamma^{-2} [1 - (0,95e - 0,5) |n'|^{-2} \dots];$$

aus

$$v \simeq R(1 + |n'|^2 \dots); \quad P = 1; \quad \gamma^{-2} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R}$$

findet man nach (53)

$$\alpha_r \simeq \frac{24}{e^2} \frac{\varepsilon^2}{R c \mu} (1 - 3,3 |n'|^{-2} \dots).$$

Führt man dann  $\lambda = c/v$ ,  $\lambda_0 = c/R$  ein, so wird

$$\alpha_r \simeq 3,2 \varepsilon^2 / c^2 \mu \lambda^{3,3} / \lambda_0^{2,3}. \quad (36)$$

Wir werden später auf diese Formel zurückkommen. Bemerkenswert ist, daß sie  $h$  nicht explizite enthält.

<sup>1)</sup> C. W. Hewlett, Phys. Rev. **20**, 688, 1922.

<sup>2)</sup> Dieses ist nicht allgemein zu erwarten, da es sich nicht um atomaren Wasserstoff handelt.

Um  $\alpha_r$  für  $n \sim |n'|$  zu schätzen, müssen wir die Formel (30) gebrauchen. Diese läßt sich nicht leicht allgemein behandeln: setzt man aber  $|n'| = n = 1$ , so findet man

$$\alpha_r(\lambda_0)/\alpha_r\left(\frac{\lambda_0}{2}\right) = 7,49. \quad (37)$$

Wir können also mit ziemlicher Sicherheit folgendes über den Verlauf des Exponenten von  $\lambda$  aussagen: Nah an der Grenze ist er 3,3; mit wachsendem  $\nu$  wird er allmählich kleiner, und würde asymptotisch den Wert 2,5 annehmen; aber wegen des singulären Wertes von  $k$  — da  $k + k' = 1$  ist — wächst er für sehr kurze Wellen wieder an und strebt dem Grenzwert 3,5 zu.

Demgemäß können wir für eine gegebene Intensitätsverteilung  $I_\nu$  die Ionisationswahrscheinlichkeit roh berechnen. Nehmen wir beispielsweise  $I_\nu = I$  eine Konstante an, so ist die Wahrscheinlichkeit

$$6,4 I \varepsilon^2 / h c^3 \mu \lambda_0^{2,3} \int_0^{\lambda_0} \lambda^{3,3} \frac{c \lambda \cdot d\lambda}{\lambda^2} = 2,1 \varepsilon^2 I \lambda_0 / h c^2 \mu.$$

Vergleichen wir diese mit der Anregungswahrscheinlichkeit (1,0  $\rightarrow$  2,1), die der ersten Lymanlinie entspricht. Letztere ist nach (26) gleich

$$\frac{8 \pi^3 e^2 P}{c h^2} |r(1,0; 2,1)|^2 = \frac{2^8}{3^{10} \pi} \frac{h^2 I}{\mu^2 c \varepsilon^2}.$$

Das Verhältnis ist 725. Die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation ist unter diesen Umständen 725 die einer einfachen Anregung.

Für das an die Balmerreihe anknüpfende Spektrum sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Betrachten wir zuerst die Anfangsbahn  $n = 2$ ,  $k = 0$ . Da  $k$  und  $k'$  immer noch für den Faktor  $\kappa$  singulär sind, hat man wieder für alle kurzen Wellen

$$\alpha_r \sim \lambda^{3,5}.$$

An der Grenze kann man mit dem oben benutzten Verfahren eine (36) analoge Formel finden. Man findet<sup>1)</sup>

$$\alpha_r \simeq 3,2 \frac{\varepsilon^2}{\mu c^2} \frac{\lambda^{2,9}}{\lambda_0^{1,9}}. \quad (38)$$

Der Exponent und der Faktor sind fast ungeändert. Diese Tatsache ist in den Röntgenspektren in Comptons allgemeiner Formel zum Ausdruck gebracht.

<sup>1)</sup>  $\lambda_0$  ist hier die Wellenlänge der Balmer-Grenze.

Für  $n = 2$ ,  $k = 1$  wird asymptotisch

$$\alpha_r \sim \lambda^{4,5}. \quad (39)$$

Die Absorption fällt noch steiler als bei den Elektronen mit  $k = 0$  ab. In der Nähe der Grenze haben wir  $k' = 0$  und  $k' = 2$  zu setzen. Im ersteren Fall wird an der Grenze

$$\alpha_r = 0,1 \frac{\varepsilon^2}{\mu c^2} \lambda_0. \quad (40)$$

Die Absorption ist viel geringer als die von  $k = 1$ ,  $k' = 2$ , oder  $k = 1$ ,  $k' = 2$  herrührende. Physikalisch können wir das folgendermaßen deuten: das losgelöste Elektron hat eine geringere Wahrscheinlichkeit, dem Kern näher zu kommen, als in seiner ursprünglichen Bahn. Die Fortsetzung der Entwicklung ist für diesen Fall sehr mühsam<sup>1)</sup>;  $\alpha_r$  fällt aber auch hier steiler als  $\lambda^3$  ab.

Für  $k = 1$ ,  $k' = 2$  kann man wieder die Rechnung durchführen:

$$\begin{aligned} \nu(1, n') &\simeq \frac{21,3}{c^2} \sqrt{\frac{\pi \mu}{k}} \gamma^{-2} (1 - 2,15 |n'|^{-2} 2^2 \dots); \\ P &= \frac{2}{3}; \quad \lambda_0 = \frac{4c}{R}; \\ \alpha_r &\simeq 3,5 \frac{\varepsilon^2}{c^2 \mu} \frac{\lambda^{3,4}}{\lambda_0^{2,4}}. \end{aligned} \quad (41)$$

Wir sehen also, daß die von  $k = 0$  und  $k = 1$  ausgehenden Absorptionen an der Grenze einander ungefähr gleich sind, daß aber die von  $k = 1$  etwas stärker abfällt. Da für hohe Frequenzen dasselbe (auch für ganzzahliges  $k$ ) gilt, können wir vermuten, daß es für alle Frequenzen gilt. Wir sehen also, daß das kontinuierliche „Balmer“-Spektrum von atomarem Wasserstoff stets nach der Grenze abfällt (in Absorption — in Emission kommt noch ein Faktor  $\lambda^{-3}$  hinzu). Wir werden jetzt die Ergebnisse auf die Röntgenspektren übertragen, wo die empirischen Tatsachen besser festgestellt sind.

3. Die kontinuierlichen Röntgenabsorptionsspektren<sup>2)</sup>. Der wesentliche Teil des Matrizenintegrals für  $r(1, n')$  liefert eine kleine Strecke um  $r \sim 1/\gamma$ . Nach unserer Annahme haben wir also  $b$  so zu wählen, daß es in dieser Strecke mit dem wahren Kraftgesetz möglichst gute Übereinstimmung gibt. Diese wesentliche Strecke ist gerade die,

<sup>1)</sup> Die in (19) angegebenen  $c_\tau/c_0$  reichen für eine genaue Bestimmung der Exponenten hier nicht aus.

<sup>2)</sup> Einige der Ergebnisse dieses Abschnitts und des nächsten sind qualitativ von G. Wentzel, ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926, gegeben. Siehe auch J. R. Oppenheimer, Nature **118**, 771, 1926.

die das  $K$ -Elektron in „seiner Bahn“ erfüllt. Vernachlässigen wir die äußeren Elektronen, so können wir den Zusatzterm, der von der Anwesenheit des anderen  $K$ -Elektrons herrührt, größenordnungsmäßig<sup>1)</sup> abschätzen, indem wir aus der Ionisationsspannung des Heliums und den Beziehungen  $n - k = 1$ ,  $b = k(k + 1)$  die Größen  $b$  und  $k, k'$  berechnen:

$$n = 1,2; \quad k = 0,2; \quad b = 0,25; \quad k' = 1,1 \quad (42)$$

In der Tat geben diese Werte gute Übereinstimmung mit den empirischen Formeln; der genaue Wert von  $b$  ist hierbei nicht sehr wesentlich; wesentlich ist nur sein Nichtverschwinden.

Setzen wir (43) in (28) ein, so wird

$$2 \kappa \sin \frac{1}{2} (k + k' + 4) \pi = 0,27$$

und

$$f_1 = 6,5 \sqrt{\frac{\mu}{k}} \left( \frac{3,2 \pi^2 \mu \varepsilon^2}{h^2} \right)^{1,7}.$$

Für hohe Frequenzen ergibt das mit

$$P = 1; \quad \nu \simeq RZ^2 |n'|^{-2}; \quad \lambda_0 = c n^2 / RZ^2$$

$$\alpha_\nu \simeq 2,3 \frac{\varepsilon^2 \lambda^{2,7}}{\mu c^2 \lambda_0^{1,7}}. \quad (43)$$

Kleine Änderungen von  $b$  würden dieses Ergebnis nur wenig ändern. Mit  $b = 0,5$  wären die Exponenten gleich 3 und 2, die Konstante etwas größer.

Für  $\lambda \simeq \lambda_0$ , wo  $k = 0$  keine Sonderstelle ist, können wir  $\alpha_\nu$  durch Interpolation zwischen (36) und (41) roh berechnen. Wir erhalten

$$\alpha_\nu \simeq 3,3 \frac{\varepsilon^2 \lambda^{3,3}}{\mu c^2 \lambda_0^{2,3}}. \quad (44)$$

Ferner (30)

$$\frac{\alpha_\nu(\lambda_0)}{\alpha_\nu\left(\frac{\lambda_0}{2}\right)} = 7,6.$$

Wir können also für  $K$ -Elektronen folgendes aussagen: Den Absorptionskoeffizienten kann man (wegen  $\lambda_0 \sim Z^{-2}$ )

$$\alpha_\nu = G Z^{4+2\sigma} \lambda^{3+\sigma} \lambda_0^{-2-\sigma} \quad (45)$$

schreiben. Dabei ist  $\sigma$  immer klein. An der Grenze ist  $\sigma = 0,3$ , fällt aber rasch ab, und hat für  $\frac{1}{2} \lambda_0$  den Wert  $-0,2$ . Asymptotisch strebt  $\sigma$  gegen  $-0,3$ . Diese Aussage ist durch die Experimente gut bestätigt.

<sup>1)</sup> Der Zweck dieses Verfahrens, das offenbar nicht streng berechtigt ist, ist gerade, die Unregelmäßigkeiten zu vermeiden, die für sehr wasserstoffähnliche Anfangsbahnen und sehr kurze Wellen vorkommen. Auch experimentell gibt Allen (l. c.) Andeutungen dieser Unregelmäßigkeiten.

Allen<sup>1)</sup> findet zum Beispiel, daß es für die *K*-Absorption keine allgemein gültige Formel gibt. Er findet folgende Werte für  $\sigma$ :

Tabelle 1.

	Cu	Al	Zn	Fe	Ni	Sn
$\sigma$ . . . . .	− 0,3	− 0,1	− 0,4	− 0,2	− 0,25	− 0,25

Der Wert der Konstante *G* ändert sich im ganzen Bereich um etwa 1/4.

Die Formeln (36), (41), (45) enthalten *h* nicht explizite. Man könnte deshalb erwarten, daß sie auch „klassisch“ abgeleitet worden sind. Das ist in der Tat der Fall. Denn sie unterscheiden sich nur durch einen Faktor von der Größenordnung eins von der von Compton<sup>2)</sup> gedeuteten Thomsonschen Formel.

$$\alpha_v = 15,6 \frac{\epsilon^2}{m c^2} \frac{\lambda^3}{\lambda_0^2}.$$

Setzen wir endlich  $\lambda_0 = c n^2 / R Z^2$  in die korrespondenzmäßige Formel von Kramers ein, so erhalten wir

$$\sum \alpha_v = \frac{16}{3 \sqrt{3}} g \frac{\epsilon^2}{m c^2} \frac{\lambda^3}{\lambda_0^2}.$$

Bekanntlich<sup>3)</sup> muß man  $g = 2,2$  bis  $2,4$  für die *K*-Elektronen setzen, um Übereinstimmung mit den Experimenten zu gewinnen. Dann wird

$$2 \alpha_v \simeq 6,8 \frac{\epsilon^2}{m c^2} \frac{\lambda^3}{\lambda_0^2}.$$

Die Formel (44) stimmt also auch zahlenmäßig.

Über die *L*- und *M*-Absorption sind unsere Ergebnisse noch qualitativer. Erstens können wir sagen, daß *k* und *k'* sicher nicht ganzzahlig sein werden, daß demgemäß  $\alpha_v$  sich asymptotisch wie  $\lambda^{-5/2 - k}$  verhalten wird. Andererseits können wir aus der Konstanz der Faktoren in (36), (38) und (41) schließen, daß der Beitrag eines Elektrons zur Absorption in der Nähe der Kante der Wellenlänge der Kante proportional ist. Hierin sehen wir auch die Rechtfertigung der universellen Formel Comptons. Da aber die Absorption, die von einem *P*- oder *D*-Term entspringt, stets rascher mit wachsender Frequenz abnimmt als die eines *S*-Terms, können wir noch zwei Schlüsse ziehen:

<sup>1)</sup> Allen, Phys. Rev. **28**, 908, 1926.

<sup>2)</sup> A. H. Compton, ebenda **24**, 247, 1919.

<sup>3)</sup> Siehe z. B. Handb. d. Physik, 23. Bd., S. 324, 1926.

1. Der Exponent von  $\lambda$  sollte für  $L$ -Absorption etwas größer sein als für  $K$ -Absorption.

2. Regt man mit Röntgenstrahlen, die weicher als die  $K$ -Grenze sind, an, so sollte mit wachsender Frequenz die Intensität der  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Linien rascher abnehmen als die der  $L_I$ -Linien.

Der erste Schluß ist z. B. von Allen<sup>1)</sup> bestätigt worden. So findet er für die  $L$ -Absorption der in Tabelle 1 angegebenen Elemente  $\sigma$  stets zwischen 0 und 0,08. Der zweite scheint noch nicht untersucht worden zu sein. Ohne genauere Kenntnisse der Dynamik der Atome können wir wohl nicht viel weiter kommen.

4. Die Photoelektronen. In manchen Fällen liefert auch  $\alpha_\nu/h\nu$  eine Abschätzung der photoelektrischen Ausbeute. Zu diesen gehören wieder der atomare Wasserstoff und die  $K$ - und  $L$ -Elektronen schwerer Atome, und mit größerer Unsicherheit, die Alkalidämpfe. Wir werden uns aber hier mit einer kurzen Besprechung der Intensitätsverhältnisse in den durch Röntgenstrahlen losgelösten Elektronen begnügen.

Zunächst sieht man, daß die photoelektrische Ausbeute von den  $K$ -Elektronen auch roh durch ein  $\lambda^{3+a}$ -Gesetz wiedergegeben werden kann. Hier aber ist  $\sigma$  an der Grenze roh  $\approx 1,3$ , fällt dann etwas ab und strebt asymptotisch dem Wert 0,7 zu. Die Ausbeute ist von Sadler<sup>2)</sup> für Aluminium gemessen worden für einen Bereich, wo nur die  $K$ -Emission wesentlich war. In der Tat verhält sich  $\alpha_\nu$  ungefähr wie  $\lambda^{3,5}$ , wie man aus der von Bothe<sup>3)</sup> angegebenen Tabelle ersehen kann. Da die Versuche mit einer Metallplatte gemacht worden sind, und da die schnellen Elektronen leichter aus der Platte hinaus könnten, ist der etwas geringere Wert des Exponenten leicht zu verstehen.

Die Konstanten in (36) und (38) und (41) sind einander beinahe gleich. Deshalb sollte die Größe des photoelektrischen Sprunges pro Elektron dem Quadrat der Wellenlänge der Kante proportional sein.

Die theoretische Abhängigkeit des Exponenten von  $\lambda$  von  $k$  findet in den Versuchen von Robinson<sup>4)</sup> eine schöne Bestätigung. Er beobachtet die  $L$ -Photoelektronen verschiedener Atome, indem er sie mit einem harten Röntgenstrahl beleuchtet. Liegt die Wellenlänge dieser Strahlung dicht an der  $L$ -Grenze, so tritt die  $L_{III}$ -Emission sechsmal so stark vor als die von  $L_I$ , wie es nach (38) und (41) sein müßte; ist die

1) l. c.

2) C. A. Sadler, Phil. Mag. **22**, 447, 1911.

3) W. Bothe, Handbuch der Physik, 23. Bd., S. 340, 1926.

4) Derselbe, l. c. S. 352.

Wellenlänge viel kleiner als die  $L$ -Grenze, so ist die  $L_1$ -Emission tatsächlich stärker als die von  $L_{III}$ : Der Abfall der aus  $P$ -Termen entspringenden Emission ist stärker als der der  $S$ -Terme. Diese Tatsache haben wir im vorhergehenden Abschnitt theoretisch abgeleitet. Auch das Ergebnis, daß die  $K$ -Emission stärker als die von  $L$  ist, läßt sich durch das Vorhandensein von  $\lambda_0^2$  im Nenner von (36) und (41) erklären.

Bekanntlich sind die von einem polarisierten Röntgenstrahl losgelösten Elektronen nicht gleichmäßig über alle Winkel verteilt<sup>1)</sup>. Das Maximum liegt in der Richtung des elektrischen Vektors der Strahlung und fällt longitudinal sowie azimuthal ziemlich steil herab. Beschränken wir uns auf  $S$ -Elektronen ( $s = \frac{1}{2}$ ), so können wir eine einfache Formel für diese Verteilung ableiten. Sei  $\vartheta = 0$  die Richtung des magnetischen,  $\varphi = 0$  die des elektrischen Vektors. Dann sind die erzeugten Übergänge dem Quadrat der Matrixkomponenten von  $-\cos \varphi \sin \vartheta$  proportional [vgl. (25)]. Die Eigenfunktion des Anfangszustandes hängt von  $\varphi$  und  $\vartheta$  nicht ab. Nach (14) sind die Eigenfunktionen der hyperbolischen Bahn  $\cos \varphi P_1^{(1)}(\cos \vartheta)$  proportional. Nach Born hat man  $|\psi(\vartheta_1, \varphi_1)|^2$  als die Wahrscheinlichkeit zu deuten, dafür, daß das Elektron die Koordinaten  $\vartheta_1$  und  $\varphi_1$  hat. Die Richtungsverteilung ist also einfach durch

$$\sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi$$

gegeben. Das Maximum liegt parallel dem elektrischen Vektor; der Abfall entspricht auch roh dem von Bubb<sup>2)</sup> gefundenen. Für unpolarisierte Strahlung wird die Richtungsverteilung einfach

$$\cos^2 \varphi.$$

Das Voreilen des Maximums in der longitudinalen Ebene, das mit härterer Strahlung vorkommt, erklärt unsere Theorie nicht. Um dieses zu erhalten, müßte man, wie auch klassisch, die Strahlungsabsorption und das Wasserstoffatom relativistisch behandeln, wie Dirac<sup>3)</sup> und Gordon<sup>4)</sup> es für das freie Elektron gemacht haben.

5. Die Bremsstrahlung. Betrachten wir zunächst einen unendlichen gleichmäßigen Elektronenstrahl, der mit einer der Energie  $E$  entsprechenden Geschwindigkeit in der Richtung  $\vartheta = 0$  fliegt. Am Null-

1) W. Bothe, l. c. S. 353 ff.

2) F. W. Bubb, Phys. Rev. **23**, 137, 1924.

3) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **111**, 405, 1926.

4) W. Gordon, l. c.

punkt sei wieder ein schwerer Kern der Ladung  $Z\varepsilon$ . Dann ist die dem Strahlenbündel gehörige Eigenfunktion

$$\psi = \frac{4\pi}{\gamma} \sum_{s=1/2} 2s \psi(n, k, r) P_{s-1/2}(\cos \vartheta). \quad (46)$$

Diese Darstellung ist zwar rein symbolisch, da die Reihe nicht konvergiert. Bemerkenswert ist auch, daß wegen des langsamen Abfalls der potentiellen Energie (46) asymptotisch nicht in die Eigenfunktion eines freien Elektrons übergeht<sup>1)</sup>. Die pro Zeiteinheit pro Frequenzeinheit von der Frequenz  $RZ^2(n^{-2} - n'^{-2})$  aus von diesem System ausgestrahlte Energie ist

$$(4\pi)^3 \frac{2\varepsilon^6 Z^2}{3c^3 \mu^2 \gamma^2} \sum_{s=1/2} B_{1s} \{ |r^{-2}(n, s - \frac{1}{2}; n', s - \frac{3}{2})|^2 \} \\ + B_{2s} \{ |r^{-2}(n, s - \frac{1}{2}; n', s + \frac{1}{2})|^2 \} \quad (47)$$

Dabei sind

$$B_{1s} = s \{ |\omega_1(s, 0; s-1, 0)|^2 + |\omega_2(s, 0; s-1, 1) \cdot \omega_3(s, 0; s-1, 1)| \}, \\ B_{2s} = s \{ |\omega_1(s, 0; s+1, 0)|^2 + |\omega_2(s, 0; s+1, 1) \cdot \omega_3(s, 0; s+1, 1)| \}.$$

Die Matrixkomponenten sind in (25) gegeben.

Beschränken wir uns jetzt auf sehr großes  $E$  und mäßiges  $E'$ . Dann können wir (31) für die Matrixkomponenten von  $r^{-2}$  gebrauchen. Wir können uns dann ferner auf  $s' = \frac{1}{2}$ ,  $s = \frac{3}{2}$ , also auf den ersten Summanden des zweiten Terms von (47) beschränken. Die gestrahlte Energie  $i_r$  wird

$$i_r = \frac{128\pi^3 Z^2 \varepsilon^6}{3c^3 \mu^2 \gamma^2} \cdot 3 |\omega_1(\frac{1}{2}, 0; \frac{3}{2}, 0)|^2 |r^{-2}(n, k; n', k')|^2.$$

Da aber

$$\omega_1(\frac{1}{2}, 0; \frac{3}{2}, 0) = 3^{-1/2}$$

und größenordnungsmäßig<sup>2)</sup>  $n' > 1$ ,  $n < 1$

$$r^{-2}(n, k; n', c) \simeq n^{1/2} \frac{2^{3/2}}{3!} \frac{2\mu}{h},$$

ergibt das mit  $v = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\mu}$

$$i_r = \frac{64\pi Z^2 \varepsilon^6}{3c^3 \mu^2 v^2} n.$$

<sup>1)</sup> Die Reihe (46) erhält man, indem man erstens die Eigenfunktion einer ebenen Welle  $e^{i\gamma r \cos \vartheta}$  nach den Eigenfunktionen eines freien Elektrons entwickelt, dann letztere durch die entsprechenden Lösungen des Zweikörperproblems ersetzt, und endlich so normiert, daß die Zahl der pro Flächeneinheit pro Zeiteinheit eintretenden Teilchen gleich Eins ist:

$$\frac{h\gamma}{2\pi\mu} F \left\{ \psi \frac{\partial \psi}{\partial (r \cos \vartheta)} \right\} = 1;$$

vgl. J. R. Oppenheimer, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 422, 1926.

<sup>2)</sup> Wir sehen von dem singulären Fall  $b = 0$  ab.

Das unterscheidet sich von der Kramersschen Formel nur durch einen Faktor  $\frac{2\sqrt{3}}{\pi} n$ .

In diesem Grenzfall ist die Strahlung vollständig polarisiert, und zwar mit dem elektrischen Vektor parallel dem Elektronenstrahl. Diese Polarisation ist aber im allgemeinen nicht vollständig, sondern wird es nur mit wachsender Härte der Elektronen.

Die weitere Berechnung der Bremsstrahlung scheint auf Grund des hier benutzten Modells kaum gerechtfertigt. Für schnelle Elektronen kommen ja nur die Elektronen, die sehr nahe am Kern vorbeifliegen, für die Strahlung in Betracht. Für langsame dagegen müßten auch die den Kern umhüllenden Elektronen mit berücksichtigt werden, was zu einer wesentlichen neuen Differentialgleichung führt.

Herrn Professor M. Born bin ich für seine freundlichen Ratschläge herzlich dankbar.

Göttingen. Institut für theoretische Physik.

---